

CN93120390.2

### Abstract

A bleached pulp having a high viscosity for a given permanganate number is formed by pretreating never dried pulp with an organic solvent medium to produce a treated pulp composed of said never dried pulp in the medium and then bleaching that treated pulp using ozone at a pH of 1.5-5 to provide a bleached pulp while reducing the viscosity loss during the ozone bleaching step significantly compared to that what would occur if the medium used in the ozone bleaching were water.



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93120390.2

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

D21C 9/153

[43]公开日 1995年8月30日

[22]申请日 93.10.22

[30]优先权

[32]92.10.23[33]US[31]966,639

[32]92.11.23[33]US[31]980,068

[32]93.5.3 [33]US[31]056,496

[71]申请人 麦克米伦布洛都有限公司

地址 加拿大不列颠哥伦比亚省

共同申请人 新不伦瑞克大学

[72]发明人 M·索林纳斯 T·H·默菲

A·R·P·范海宁根

Y·H·倪

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

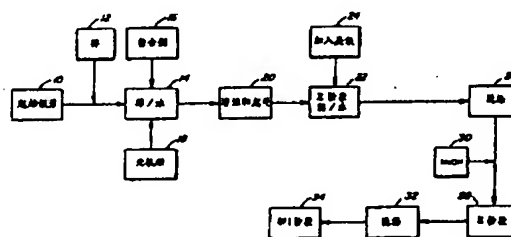
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 改进的臭氧漂白

[57]摘要

一种在给定的高锰酸盐值下具有高粘度的漂白纸浆,它是通过以下制成的:用有机溶剂介质预处理未曾干燥的纸浆,制得由在介质中的该未曾干燥的纸浆组成的处理过的纸浆;然后,在1.5—5的pH值下用臭氧漂白该处理过的纸浆,制得漂白纸浆,与此同时,在该臭氧漂白阶段粘度损失明显地减少了,这是与如果在臭氧漂白所使用的介质是水时的粘度损失相比较而言。



(BJ)第 1456 号

1. 一种臭氧漂白纸浆，它具有相当于北方软木纸浆在 6 ml 高锰酸盐值下至少 2.0 厘泊粘度的粘度。

2. 权利要求 1 中定义的纸浆，其中该漂白纸浆具有相当于北方软木纸浆在 6 ml 高锰酸盐值下的至少 2.5 厘泊粘度的粘度。

3. 权利要求 1 中定义的纸浆，其中该漂白纸浆是无氯纸浆。

4. 权利要求 2 中定义的纸浆，其中该漂白是无氯纸浆。

5. 使用过氧化物进一步漂白在权利要求 3 中定义的纸浆所得到的进一步漂白纸浆，该进一步漂白纸浆具有相当于至少 80% 的 ISO 白度和相当于北方软木纸浆的至少 1.2 厘泊粘度的粘度。

6. 使用过氧化物进一步漂白在权利要求 4 中定义的纸浆所得到的进一步漂白纸浆，该进一步漂白纸浆具有相当于至少 80% 的 ISO 白度和相当于北方软木纸浆的至少 1.2 厘泊粘度的粘度。

7. 权利要求 5 中定义的纸浆，其中该 ISO 白度至少是 85% 和该粘度至少是 1.5 厘泊。

8. 权利要求 6 中定义的纸浆，其中该 ISO 白度至少是 85% 和该粘度至少是 1.5 厘泊。

9. 一种制制备臭氧漂白纸浆的方法，包括：用含有介电常数不超过 4.0 的水混溶性有机溶剂的含水有机介质对未曾干燥的纸浆进行预处理，制成由该有机介质中的该纸浆组成的浸渍纸浆，该有机介质包含有至少 10% 的该有机溶剂（在水中）；在臭氧阶段在 1.5 - 5 范围内的 PH 值下用臭氧漂白该处理过的纸浆，制成粘度至少比在同样的条件，只是水介质替代该含水有机介质的情况下对同样的纸浆

进行漂白所得到的纸浆的粘度高 2.5 % 的该臭氧漂白纸浆。

1.0. 权利要求 9 定义的方法，其中该介质包括至少 50 % 的该有机溶剂（在水中）。

1.1. 权利要求 9 定义的方法，其中该介质包括至少 70 % 的该有机溶剂（在水中）。

1.2. 权利要求 9 中定义的方法，其中该介质选自甲醇—水或乙醇—水。

1.3. 权利要求 1.0 中定义的方法，其中该介质选自甲醇—水或乙醇—水。

1.4. 权利要求 1.1 中定义的方法，其中该介质选自甲醇—水或乙醇—水。

1.5. 权利要求 9 中定义的方法，其中用臭氧漂白是在 30 % 以上的浓度下进行的和该纸浆是在进入该臭氧漂白阶段之前起毛的。

1.6. 权利要求 1.2 中定义的方法，其中用臭氧漂白是在 30 % 以上的浓度下进行的和该纸浆是在进入该臭氧漂白阶段之前起毛的。

1.7. 权利要求 1.3 中定义的方法，其中用臭氧漂白是在 30 % 以上的浓度下进行的和该纸浆是在进入该臭氧漂白阶段之前起毛的。

1.8. 权利要求 9 中定义的方法，进一步包含用过氧化物进一步漂白该臭氧漂白纸浆，制成具有至少 80 % 的 ISO 白度的相当于北方软木牛皮纸浆的至少 1.2 厘泊粘度的、完全无氯的漂白纸浆。

1.9. 权利要求 1.2 中定义的方法，进一步包含用过氧化物进一步漂白该臭氧漂白纸浆，制成具有至少 80 % 的 ISO 白度和相当于北方软木牛皮纸浆的至少 1.2 厘泊粘度的、完全无氯的漂白纸浆。

2 0 . 权利要求 1 3 中定义的方法, 进一步包含用过氧化物进一步漂白该臭氧漂白纸浆, 制成具有至少 8 0 % 的 I S O 白度和相当于北方软木牛皮纸浆的至少 1 2 厘泊粘度的、完全无氯的漂白纸浆。

2 1 . 权利要求 1 5 中定义的方法, 进一步包含用过氧化物进一步漂白该臭氧漂白纸浆, 制成具有至少 8 0 % 的 I S O 白度的相当于至少 1 2 厘泊粘度的粘度的、完全无氯的漂白纸浆。

2 2 . 权利要求 1 6 中定义的方法, 进一步包含用过氧化物进一步漂白该臭氧漂白纸浆, 制成具有至少 8 0 % 的 I S O 白度和相当于至少 1 2 厘泊粘度的粘度的、完全无氯的漂白纸浆。

2 3 . 权利要求 1 7 中定义的方法, 进一步包含用过氧化物进一步漂白该臭氧漂白纸浆, 制成具有至少 8 0 % 的 I S O 白度和相当于至少 1 2 厘泊粘度的粘度的、完全无氯的漂白纸浆。

2 4 . 权利要求 9 中定义的方法, 进一步包含用过氧化物进一步漂白该臭氧漂白纸浆, 制成具有至少 8 5 % 的 I S O 白度和相当于至少 1 5 厘泊粘度的粘度的、完全无氯的漂白纸浆。

2 5 . 权利要求 1 2 中定义的方法, 进一步包含用过氧化物一步漂白该臭氧漂白纸浆, 制成具有至少 8 5 % 的 I S O 白度和相当于至少 1 5 厘泊粘度的粘度的、完全无氯的漂白纸浆。

2 6 . 权利要求 1 3 中定义的方法, 进一步包含用过氧化物进一步漂白该臭氧漂白纸浆, 制成具有至少 8 5 % 的 I S O 白度相当于至少 1 5 厘泊粘度的粘度的、完全无氯的漂白纸浆。

2 7 . 权利要求 1 5 中定义的方法, 进一步包含用过氧化物进一步漂白该臭氧漂白纸浆, 制成具有至少 8 5 % 的 I S O 白度和相当于至少 1 5 厘泊粘度的粘度的、完全无氯的漂白纸浆。

23. 权利要求16中定义的方法，进一步包含用过氧化物进一步漂白该臭氧漂白纸浆，制成具有至少85%的ISO白度和相当于至少1.5厘泊粘度的粘度的、完全无氯的漂白纸浆。

## 改进的臭氧漂白

本发明涉及一边悬浮在有机介质中一边用臭氧漂白的漂白化学纸浆。

用醇类处理造纸的纸浆然后让它们经受臭氧漂白是已知的，这种概念似乎是在臭氧漂白阶段该醇作为纤维素的保护剂。这些方法中没有一种被证明是特别有效的，而实际上一些方法已表明乙醇的使用带来了不利的影响。

US 4, 229, 252 (1980年10月21日授予Meredith) 在臭氧漂白期间采用了少量乙醇以增强漂白作用。醇的浓度在液相中是在0.0000001-0.03摩尔/升的范围内。仅仅轻微地改善了脱木素作用。

JP 78-49107 (1978年5月4日公开, Ueshima) 披露一种从使用NaOH和Na<sub>2</sub>S蒸煮木片的过程中回收甲醇并在臭氧漂白阶段采用该回收和分离出的甲醇作为木浆的保护剂的方法。所显示的结果表明在臭氧阶段中臭氧消耗约3% (按照风干的纸浆重量) 的情况下粘度从5.8 (对比例) 增加到约14或者粘度增加8.0, 其中该纸浆是用基本无水的液体浸渍过的。

JP 78-90403 (1978年8月9日出版, Ueshima等人) 显示的结果类似于但并不如就JP 78-49107中所描述的结果那么好。78-90403描述了在风干纸浆的臭氧漂白阶段 (在中性PH值下进行) 中采用无水含甲醇液体包围该纸浆。

在Kamisima的标题为“纤维素保护剂在臭氧漂白牛皮纸浆中的作用”文章 (《日本制浆造纸技术协会期刊》, Vol.31, No. 9, 1977

年9月，pp 62 - 70 ) 中披露了几种不同的有机溶剂，这些溶剂可被用来在臭氧漂白阶段保护该纸浆。这一出版物表明乙醇在改进该臭氧漂白的纸浆的粘度时并不是有效的，事实上它显示了消极的结果，而甲醇的作用产生了粘度改进约3 - 4厘泊的积极效果。在这些论述中，用基本上无水的有机溶剂（醇类）处理风干纸浆，然后，该纸浆一边悬浮在有机溶剂介质中一边在中性PH下用臭氧漂白。

帝国造纸研究所，研究报告No. 53的副刊，1971年4月12日，Rothenberg等人的“牛皮纸浆的臭氧漂白”描述了使用各种有机溶剂在臭氧漂白期间作为包围该木片的介质。它得出结论：乙醇是该纤维素的良好保护剂，并表明该纤维素的保护程度仅仅取决于乙醇在被应用于该纸浆的含水浸渍介质中的浓度。当乙醇的深度增高达到被试验的最高浓度，也就是说在水中35%乙醇（体积计）时，该体系的效率连续被改进。

帝国造纸研究所，报告No. 54，1971年10月，Rothenberg等人的“牛皮纸浆的臭氧漂白”进一步报道了在臭氧漂白时使用乙醇（和其它有机溶剂）以及1%乙酸一起作为介质。报道的结果表明，介质中乙醇百分数高到大于35%时，所得纸浆的白度以及漂白选择性都降低了。该结果进一步表明，在同样的白度，使用乙醇和乙酸介质使粘度增高约6.5厘泊。

本发明的目的是提供在给定的高锰酸盐值或卡伯值下比通常制造的臭氧纸浆具有明显高的粘度的一种改进的臭氧漂白化学纸浆。

本发明还有一个目的是提供制造此类臭氧漂白纸浆的方法。

本发明概括地涉及臭氧漂白化学纸浆，它所具有的粘度相当于北方软木牛皮纸浆在6ml的高锰酸盐值下的至少20厘泊的粘度。



与在相同条件只是水介质替代低介电常数介质和臭氧阶段后没有抽提阶段的情况下普通臭氧漂白过的同样纸浆相比，该纸浆优选粘度至少增高 9 厘泊；而当在臭氧阶段之后使用碱抽提阶段时，对于北方软木纸浆来说，它比普通臭氧漂白提高粘度至少约 10 厘泊。

该漂白过的纸浆优选具有的粘度相当于在 6 ml 高锰酸盐值下至少 2.5 厘泊的粘度。

该纸浆优选是完全无氯的纸浆。

本发明还概括地涉及制造臭氧漂白纸浆的方法，包含用包括与水可混溶的、介电常数不超过 40 的有机溶剂的含水介质预处理未曾干燥过的纸浆，制成由在包含有至少 10%（重量）该溶剂的该含水有机介质中的该纸浆组成的处理过的纸浆，在臭氧漂白阶段在 P.H 为 1.5—5 下用臭氧漂白该处理过的纸浆得到漂白纸浆，它的粘度比在同样条件，只是使用水介质替代该含水有机介质时，漂白该同样的纸浆而得到的漂白纸浆的粘度高至少 25%。

该有机溶剂优选是选自乙醇或甲醇。

该有机溶剂优选包含甲醇。

该含水有机介质优选包含有至少 50% 该有机溶剂。

该臭氧漂白阶段优选是中浓或高浓臭氧漂白阶段和该浓度在 6—6.5% 的范围内。

该臭氧漂白阶段优选是高浓臭氧漂白阶段和该浓度是在 3.5—4.5% 的范围内。

从以下本发明的详细叙述，结合其中的附图将清楚了解其它特性、目的和优点。

图 1 是说明制造本发明漂白纸浆的方法的实施方案的示意图。

图 2 说明了使用在水中浓度为 7.5 % 的乙醇时在乙醇介质中臭氧漂白对该纸浆的粘度 高锰酸盐值 ( P . N o . ) 的影响, 与臭氧漂白对比纸浆进行比较。

图 3 类似于图 2, 只是使用不同的乙醇在水中的浓度, 说明在乙醇中臭氧漂白随后进行普通的抽提阶段之后, 对粘度的影响。

图 4 类似于图 3, 只是含水介质中包含甲醇, 而不是乙醇。

图 5 表示了臭氧阶段 P H 值对纸浆的粘度 P . N o ( 高锰酸盐值 ) 关系的影响。

图 6 表示了 P H 值对臭氧消耗 P . N o ( 高锰酸盐值 ) 的影响。

图 7 表示了拉伸断裂长度 撕裂指数曲线, 说明粘度随纸浆强度的增加而增加。

图 8 表示了含水介质中水和不同浓度乙醇对离心后的浓度的影响。

如图 1 所示, 起始纸浆即漂前浆进入在 10 所表示的体系, 并可包含浓度一般为 3.0 % ( 水中 ) 的纸浆。然后用包含有水可混溶溶剂 ( 醇 ) 和水的含水有机介质稀释该纸浆 ( 如 1.2 所示 ), 以便使包含有所需要量溶剂的含水介质包围该纸浆和获得纸浆在介质中所需要的浓度 ( 如 1.4 所示 )。可加入合适的螯合剂 ( 如 1.6 所示 )。通过添加适量的无机酸 ( 优选硫酸 ) 还可将该纸浆的 P H 调到在臭氧或 Z 阶段要使用的 P H 值, 如 1.8 所示。

该含水有机介质充分与该纸浆混合, 即该有机溶剂均匀分布在该纸浆中以及提供有机溶剂在直接与该纸浆接触的介质中的所需浓度, 是十分重要的。

然后让该纸浆增浓和起毛 ( 假设一个高浓度臭氧阶段 2.2 ), 如

20所示，在该溶剂和水介质中制成处理过的纸浆并导入臭氧阶段22（Z阶段）。导入所需要量的臭氧，如24所示。

在适当的条件下在Z阶段22用臭氧处理（下文将更详细叙述）之后，该纸浆通过洗涤阶段26，并（在实验考察期间）测量该纸浆的高锰酸盐值（P. No.）和粘度。

来自洗涤阶段的洗涤过的纸浆进入抽提阶段（E阶段）28，在这里加入氢氧化钠（如30所示）：然后将该纸浆稀释到所要求的深度。碱抽提时，该漂白过的纸浆一般在约70℃的温度下停留约1小时。然后洗涤纸浆，并再次测量P. No.和粘度，如32所示。

当在高浓度下（高于20%）进行该Z阶段时确保该介质浸渍过的纸浆完全起毛（如16所示）是非常重要的，这样在该臭氧阶段22（Z阶段）纸浆的颗粒尺寸小，允许臭氧更容易通过介质接近所有的纤维。

如34所示，可从洗涤阶段32取出纸浆并进一步，例如，在一个或多个阶段（D阶段）用二氧化氯或在一个或多个阶段（P阶段）用过氧化物或用臭氧（在一个或多个Z阶段）或用以上的任何结合进行漂白。

用有机溶剂（醇）处理未曾干燥的纸浆，例如牛皮纸浆或另一种适当脱木素的纸浆，如12所示，以替代大量包围纸浆的水（14），从而形成了由在有机溶剂介质中的纸浆组成的处理纸浆（20）。例如，可用适当的有机溶剂，优选甲醇或乙醇（例如变性乙醇），将浓度大约为20—40%的牛皮纸浆稀释到低于约15%的低浓度，使含水有机溶剂（醇）介质包围该纤维。该介质应包含有至少1.0%的醇，优选至少50%，更优选约75%。该介质总是包含有至少10

%的水，而大部分情况下包含有高于10%的水。然后用合适的无机酸（优选硫酸）（18）酸化这样处理过的纸浆，调节PH值到在臭氧阶段使用的PH值，即1.5—5，并且可加入螯合剂，比如通常使用的二乙三胺五乙酸（DTPA）（16）。

已经发现本发明的臭氧漂白方法对纸浆的作用是更温和的（即比正常臭氧制浆操作产生更低的降解），而且在大多数情况下比普通的氧气脱木素阶段要更好，因此导入Z阶段22的纸浆具有相对较高的卡伯值（在所有实施例中，所使用的漂前浆具有约30ml的卡伯值）是可能的，实际上是优选的。如果加入到本发明臭氧阶段的物料已经被脱木素至相对较低的卡伯值，则保持强度（粘度）的机会就减少，因此，优选加入到臭氧阶段的纸浆的卡伯值具有至少22和优选至少25ml的高锰酸盐值。

在溶剂介质中这样处理过的纸浆然后被增浓到臭氧漂白所需要的浓度。

所使用的臭氧漂白阶段（Z阶段）可以是任何普通的臭氧漂白阶段。必须注意避免火灾和爆炸，因此，优选使用氮气而不是氧气作为臭氧的载气。已经发现高浓度臭氧漂白产生非常有利的结果，因此，将该加入到臭氧阶段的处理过的纸浆的浓度提高到30—65%的等级以及在臭氧处理之前使用已知技术将该纸浆起毛都是优选的。已经发现，可以提高该纸浆的浓度：从正常的使用水所获得的45%浓度升高至使用溶剂介质所获得的65%以上的浓度，这样，当在有机介质中进行漂白时可以在约60的高浓度或可能更高的浓度下进行该臭氧漂白阶段。

本发明在臭氧漂白所使用的条件，即纸浆纤维周围的含水有机介

质要求 1.5 - 5 的 PH 值。在臭氧处理阶段的温度、臭氧使用量和其它条件基本上是常用的，亦即在现有技术中众所周知的。然而，对于 Z 阶段该温度可以被降低到室温以下，即接近 0 °C 的温度，如上所述，如果需要，在这 Z 阶段的浓度可以比现有技术中正常使用的浓度更高。

同使用同样量的臭氧漂白的普通臭氧纸浆相比，使用本发明制造的漂白纸浆一般在所选择的 1.5 ~ 10 ml 范围内的高锰酸盐值其粘度改进至少 25 %。本发明的臭氧漂白纸浆一般具有的粘度相当于北方软木纸浆在 6 ml 的高锰酸盐值下至少 2.0 厘泊的粘度，或者，当经受碱抽提时其粘度相当于北方软木纸浆在 5 ml 的高锰酸盐值下至少 20 厘泊的粘度。

申请人还发现，本发明的臭氧漂白纸浆对于进一步的一些漂白步骤（如过氧化物漂白）可更好地进行反应。据猜测，这些步骤起类似于二氧化氯漂白或进一步的臭氧阶段的作用。

对于使用本发明的完全无氯漂白过程和随后的普通过氧化物漂白阶段（P 阶段），申请人能够制造出比通过现有技术得到的纸浆更白和具有更高粘度的纸浆。特别是本申请人将使用本发明的漂白的臭氧漂白纸浆进行过氧化物漂白，制成了 ISO 白度至少 3 % 和一般比普通臭氧-过氧化物漂白纸浆（例如 O Z E P）高 5 % 的、粘度没有明显降低的纸浆。让使用本发明制造的纸浆在 Z 阶段进行过氧化物漂白制得的纸浆，其中所给定的高锰酸盐值和在所给定的白度下比那些通过普通方法得到的纸浆明显具有较高的粘度。本发明能够制成至少 85 % 的 ISO 白度的、具有至少 1.2 和一般高于 1.5 厘泊的粘度的完全无氯漂白纸浆，这一效果以前未曾达到。

### 实施例 1

不同量的臭氧被应用于卡伯值为 30.5 ml 和粘度为 31.5 厘泊的起毛的北方软木牛皮漂前浆。在臭氧阶段，按照普通实施的方法得到对比例。在该对比臭氧漂白阶段保持以下条件：PH 2.25，温度 20℃，浓度 40%，臭氧使用量 1 或 2%（以该纸浆的绝干重为基础），臭氧消耗量 0.75 或 1.6%（以该纸浆的绝干重为基础），以及反应时间在 3—6 分钟之间。

在对比例中，在臭氧阶段其分散介质或周围介质是 100% 水。

在对比例中，在洗涤之后所得到的结果由图 2 和图 3 中的空方格表示。从图 2 中可以看出，在 Z 阶段之后，在约 8 ml 的高锰酸盐下，该粘度低于 13 厘泊，而如图 3 所示，在抽提阶段之后，在 8 ml 的高锰酸盐下，该粘度在约 17 厘泊。在图 2 中，对比例为了保持 20 厘泊的粘度，P. No.（高锰酸盐值）需要至少 13 ml，而在抽提（图 3）之后，P. No. 需要约 10 ml。

### 实施例 2

取自与实施例 1 同样的样品的、30% 浓度（30% 牛皮纸纤维和 70% 水）的漂前浆被变性酒精（85% 乙醇和 15% 甲醇）和水的混合物稀释到 3% 浓度，在这种稀释处理之后，制成包含有 75% 变性醇类和 25% 水的、包围该纤维的介质。

使用  $H_2SO_4$  将该纸浆酸化至 PH 为 2.25，并使用 0.5% 的 DTPA（以该纸浆的绝干重量为基础）。

经过处理的纸浆，即在乙醇介质中的纸浆被增浓（通过在实验室中离心）到 40% 的浓度，再让它起毛（使用与对比纸浆所使用的同样方法），然后按照与实施例 1 中所描述的对比例同样的方法用臭氧

漂白。

在洗涤之后所获得的结果在图 2 中由实心三角表示。可以清楚地看出，在接近 12 ml 的高锰酸盐值下该纸浆具有约 28 厘泊的粘度以及在约 7 ml 的高锰酸盐值下该粘度正好稍低于 27 厘泊，因此，表明粘度变化约 1 厘泊时高锰酸盐值变化大约 5 ml。这些结果还表明与实施例 1 的对比例相比，在所给定的高锰酸盐值下粘度大幅度改进了，即在 7 ml 的高锰酸盐值下粘度至少为 26 厘泊并比对比例高 14 厘泊（高于 100% 以上）。以前未曾报道这样幅度的粘度增高，而且完全未预料到。

### 实施例 3

与实施例 2 中所描述的同样的漂前浆按照所描述的那样进行处理，只是在方法中改变该纸浆周围介质的组成为：水中含有 10、30 和 50% 的乙醇（变性酒精），然后按以上所述用臭氧漂白。

在 70℃ 温度、60 分钟停留时间、10% 稠度下，使用普通碱抽样方法，使用 1.5%（按纸浆）的 NaOH，抽提实施例 1（对比例）和实施例 2（75% 乙醇介质的纸浆）的纸浆以及 10、30 和 50% 乙醇介质的纸浆。在洗涤每一种纸浆后测量高锰酸盐值和粘度，这些结果由以下表示：

- |              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| a) 对比例 =     | □ |           |
| b) 75% 醇类介质  | ▲ | (来自实施例 2) |
| c) 500% 醇类介质 | ● |           |
| d) 30% 醇类介质  | ■ |           |
| e) 10% 醇类介质  | ▽ |           |

在图 3 中，当使用乙醇时，在 4 - 5 ml 的高锰酸盐值下经过抽提

的纸浆的粘度，对于使用 7.5% 醇类介质时是约 2.8 厘泊，和使用 10% 乙醇介质时是 1.8 厘泊，而与其相比较的普通方法的纸浆的粘度是 1.3 厘泊，即使用 1.0% 的醇增高至少 5 厘泊（增高 50% 以上）和使用 75% 的乙醇增高至少约 1.5 厘泊（增高 100% 以上）。

在所有的情况（实施例 2 和 3）下将会十分清楚，在臭氧漂白期间该纸浆周围乙醇介质的使用导致与对比例相比粘度最低增高 5 厘泊，因此，这样制造的纸浆比使用普通臭氧漂白方法所得到的纸浆明显具有更高或更好的粘度。

#### 实施例 4

使用两种不同的方法来处理卡伯值为 29.9 ml 和粘度为 27.5 厘泊的漂前浆，这两种方法在表 1 中确定为方法 1 和方法 2，方法 1 表示现有技术而方法 2 表示本发明。

这两种方法基本上由同样的步骤组成，这些步骤亦即氧气阶段（O）；臭氧阶段（Z）—现有技术，或 Z<sub>e</sub> 阶段—使用乙醇的本发明；氧气协助抽提阶段（E<sub>o</sub>）；重金属净化阶段（Q）；和两个过氧化物漂白阶段（P<sub>1</sub>，P<sub>2</sub>）。

表 1 表示了每一阶段所使用的条件并确定所得的结果，即脱木素作用、白度和粘度。

很明显，在氧气处理之后进入 Z 阶段的纸浆比进入 Z<sub>e</sub> 阶段的纸浆具有显著较低的卡伯值，因为在本发明的 O 阶段所使用的条件仅仅得到 2.7% 脱木素效果，而与之相比较的普通氧气阶段得到 53.5% 脱木素效果。

在普通臭氧漂白方法的 O 阶段中使用了较高的脱木素水准，因为



对于普通臭氧漂白来说，在进入Z阶段之前的氧气阶段大幅度降低卡伯值是有利的。然而，对于本发明来说，不这样降低卡伯值即采用较缓和的O阶段或不采用O阶段是优选的。

很明显，Z和Z<sub>e</sub>阶段达到了显著不同量的脱木素效果，对于将纸浆脱木素的Z阶段获得了62.9的白度，而与之相比较的本发明的脱木素Z<sub>o</sub>阶段则得到了65.2%的白度，以及本发明消耗1.17%臭氧，而使用现有技术方法消耗了0.72%。

在两种情况下的E阶段基本上一样。通过抽提之后白度增加了，然而，使用现有技术（方法1）白度增加4%，而本发明却仅增加ISO白度2%。

在两种情况下的Q阶段基本上一样。

在两种情况下P<sub>1</sub>阶段基本上一样，但是在本发明的P阶段中ISO白度增加比普通方法的纸浆的白度增加还多3.7%，尽管两者以同样的白度进入过氧化物阶段。

类似地在下一个或二个P阶段P<sub>2</sub>中为了使ISO白度增加将近1%，现有技术要求使用以纸浆为基础约0.7%过氧化氢（消耗约0.4%过氧化氢），而本发明增加白度1%以上时要求仅使用0.3%过氧化氢并且实际消耗低于0.1%过氧化氢，即白度增加更多，仅消耗1/4的过氧化物。

可以清楚地看到，通过结合本发明在臭氧阶段漂白该纸浆，在P<sub>1</sub>和P<sub>2</sub>两阶段中过氧化氢的漂白效率被明显地提高了。

本发明一个非常重要的好处在于漂白纸浆的最终粘度，对于普通方法粘度是约10.2厘泊，与之相比较的本发明具有16.8厘泊的粘度，即本发明再制造出ISO白度高4%的完全无氯漂白纸浆，

亦即白度为 87.4% 时，粘度比低白度普通制造的纸浆的粘度高 6.5 厘泊以上。

表 1

完全无氯 (TCF) 纸浆的漂白程序

漂前浆： 卡伯值 29.9ml

粘度 27.5厘泊

	方法1	方法2
程序	OZEoQPP	OZeEoQPP
0 阶段		
NaOH,%按纸浆	2.4	1.9
DTPA,%按纸浆	0.5	-
MgSO <sub>4</sub> ,%按纸浆	1.0	-
卡伯值,ml	13.9	21.8
脱木素,%	53.5	27.0
Z、Ze 阶段		
O <sub>3</sub> 消耗,%	0.72	1.17
DTPA,%按纸浆	0.5	0.5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,%按纸浆	0.08	0.22
乙醇浓度,%	-	50
高锰酸盐值,ml	3.8	4.1
白度,% ISO	62.9	65.2

表 1 续

E <sub>0</sub> 阶段		
NaOH,%按纸浆	1.5	1.5
高锰酸盐值,ml	1.5	1.6
白度,% ISO	67.0	67.4
Q 阶段		
DTPA,% 按纸浆	0.2	0.2
MgSO <sub>4</sub> ,%按纸浆	0.2	0.2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,%按纸浆	0.14	0.13
P <sub>1</sub> 阶段		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,% 按纸浆	1.0	1.0
残留物,% 按纸浆	0.59	0.56
NaOH,% 按纸浆	1.2	1.2
MgSO <sub>4</sub> ,% 按纸浆	0.2	0.2
白度,% ISO	82.4	86.1
P <sub>2</sub> 阶段		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,% 按纸浆	0.7	0.3
残留物,% 按纸浆	0.31	0.21
NaOH,% 按纸浆	1.2	0.8
MgSO <sub>4</sub> ,% 按纸浆	0.2	0.2
白度,% ISO	83.3	87.4
粘度,厘泊	10.2	16.8

### 实施例 5

用甲醇替代乙醇处理与在实施例 1 -- 3 中所使用的同样的漂前浆，得到处理过的纸浆，即包含在有 75%、50% 和 30% 甲醇的有机溶剂介质中的纸浆，并按照在实施例 3 中所述的那样用臭氧漂白该处理过的纸浆，并在 E 阶段之后进行测试。得到的结果如图 4 所示，对于在纸浆周围介质中醇的相同百分含量，表示符号是与图 3 中所使用的那些符号相同。

当使用甲醇时，比较在 4 ml 高锰酸盐值下的结果，粘度从对比例的约 1.2 厘泊增加到 75% 甲醇的约 2.8 厘泊最高值，50% 的甲醇则在 2.6 厘泊和 2.7 厘泊之间，和 30% 的甲醇则在 2.2 厘泊以上，这表明在 4 ml 高锰酸盐值下粘度最低增加约 1.0 厘泊。相当清楚，粘度增加是非常显著的和未曾预料的。

### 实施例 6

使用 50% 的乙醇介质进行试验，但在 PH 值 2.25 或 7（中性）下操作该臭氧阶段。

从图 5 可看出，与在 PH 值 7 下相比较，在 PH 值 2.25 下进行操作时粘度改进至少 3 厘泊（实心三角表示 PH 值 2.25 和实心圆表示 PH 值 7）。

从图 6 也可看出（其中实心三角再次表示 PH 值 2.25 和实心圆表示 PH 值 7），漂白效率在 PH 值 2.25 比在 PH 值 7 高，即在 PH 值 7 下对于所给定臭氧消耗量来说，脱木素量比对比例的低，而在 PH 值 2.25 下，脱木素量基本上与对比例相同，这表明 PH 值在粘度改进和有效使用臭氧即最大限度减少臭氧消耗）两方面是重要的。

### 实施例 7

为了测量所得纸浆的强度特性，对来自实施例 3 的纸浆进行强度测试。图 7 中所示的撕裂指数、拉伸断裂长度曲线清楚地表明，乙醇处理过的纸浆（在周围介质中 7.5% 浓度）的强度特性（空心三角）在所有情况下比对比例（空心圆）明显地高。

另一个注意到的重要现象在图 8 中得到说明，也就是说，对于周围介质中乙醇的给定浓度，在离心之后该纸浆的浓度明显不同，即离心 150 分钟之后，当水是介质时最高浓度是约 4.5%，而当周围介质中含有 7.5% 乙醇时在离心之后浓度几乎达到 6.5%，以及，当周围介质中乙醇浓度增加时所得浓度也显著地增加，因而得出结论：在作为分散介质的乙醇存在下，可以很容易地达到高于 6.5% 的浓度。这减少了要后处理的溶剂的体积和所需设备的尺寸。

应该明白，乙醇介质不必是纯乙醇或甲醇，可以使用有机溶剂的混合物。

### 实施例 8

在实施例 8 和 9 所使用的装置是用插入旋转圆底烧瓶中的多孔玻璃分散试管改进的标准 rotovap 设备。采用约 10 克浓度约 4.0% 的起毛未漂浆，臭氧和空气混合物以约 1 升/分钟流速导入该分散试管中。离开烧瓶未反应的臭氧被收集在装有 KI 溶液的洗涤瓶中，以这种方式收集的臭氧的量通过碘量滴定法测量。烧瓶的旋转速度保持在 4—5 转/分的低水平，在室温下进行臭氧化。臭氧化之后，用大量的自来水洗涤纸浆，制成手抄纸并空气干燥。

在这实施例中变化的是用来浸渍洗涤过的纸浆的乙醇—水介质的组成，该纸浆是通过 A L C E L L<sup>®</sup> 方法（其中木片是在乙醇的水介

质中脱木素的方法)制得的。所使用的该洗涤过的ALCELL®纸浆具有卡伯值38.5和粘度27.3mpa.s(毫帕·秒)。使用了乙醇重量百分含量分别为0, 10%, 30%, 55%, 70%和95%的六种介质。这些乙醇-水介质被酸化至PH值1.8。浸渍之后, 挤压该纸浆除掉多余的介质, 起毛, 在约40%的浓度下转移到rotorap设备的烧瓶中, 然后用三个连续的臭氧处理阶段进行处理。

臭氧处理的空气干燥纸片的卡伯值和粘度列于表2。

表2表明, 在乙醇重量百分含量为70%时得最好结果。95%的乙醇在脱木素作用方面不太好, 这表明一定量的水的存在对于最佳脱木素作用来说是重要的。比较使用0%和70%乙醇(在水中)所得到的结果表明, 在前一种情况下粘度从27.3mpa.s降到7.2mpa.s, 在后一种情况下粘度为18.7mpa.s, 而这是以消耗稍多的臭氧(分别为2.34和2.57%)和脱木素作用方面的微小损失为代价的。

表 2

水中乙醇 (重量%)	O <sub>3</sub> 提供量 (%按绝干纸浆)	O <sub>3</sub> 消耗量 (%按绝干纸浆)	卡伯值	高锰酸 盐值	粘度 (mpa.s)
0	3.24	2.34	7.2	5.1	7.2
10	3.24	2.58	8.8	6.3	13.2
30	3.24	2.53	9.2	6.5	15.7
55	3.24	2.51	8.9	6.3	17.5
70	3.24	2.57	8.9	6.3	18.7
95	3.24	2.61	14.0	9.3	20.2

### 实施例9

在本实施例中报道了用低分子量脂族醇（甲醇、乙醇和乙二醇）的酸化水混合物浸渍过的硬木（槭木和桦木的混合物）牛皮纸浆的臭氧化响应。该未处理过的纸浆的卡伯值和粘度分别是14.5和30.0 mpa.s（Tappi标准230 om-82）。在三个连续的臭氧阶段中的每一个阶段使用1.08 %  $O_3$  进料量进行臭氧处理（当进料量是0.54%时使用甲醇-水作为浸渍液的该第三阶段除外）。每一阶段都是在PH值为1.8，浸渍液（含水有机介质）中醇的重量百分含量为70%，和浓度为约40%的情况下进行的。

结果列在表3中。

表3中臭氧脱木素效率表明，效率按照纯水、甲醇-水、乙醇-水和乙二醇-水的顺序而降低。臭氧选择性（木素-碳水化合物）的顺序正好与软木牛皮纸浆的一样。结果示于表3。

在第二阶段之后用作为浸渍液的纯水终止臭氧化反应，因为由这种浸渍溶液能够达到良好的脱木素效果和因为该纸浆具有较低的卡伯值14.5。

表 3

阶段 编号	甲醇-水			甲醇-水			乙二醇-水			水		
	卡伯值	高锰酸 盐值	粘度 (mpa.s)	卡伯值	高锰酸 盐值	粘度 (mpa.s)	卡伯值	高锰酸 盐值	粘度 (mpa.s)	卡伯值	高锰酸 盐值	粘度 (mpa.s)
1	7.8	5.6	24.8	8.6	6.1	25.9	9.3	6.7	27.3	6.4	4.6	15.1
2	4.1	3.0	19.1	5.8	3.1	21.8	7.2	5.2	26.6	2.4	1.8	7.2
3	2.4	1.8	15.2	3.8	9.8	19.1	4.4	3.2	22.1			



本公开物尝试作为该溶剂的许多不同的有机溶剂（首先是甲醇和乙醇），但是还应相信，其它合适的低介电常数（即低于约 40）的有机溶剂也是令人满意的。本申请也试用过丙醇和异丙醇并得到了满意的结果。

很明显，该粘度和卡伯值的绝对值与所要加工的纸浆的类型有关，因而术语“相当于北方软木纸浆”被解释为“对以那些北方软木纸浆为基础的、一般适用于其它纸浆类型的该绝对值需要适当地按比例修正。

在对本发明进行描述之后，对于本发明领域的熟练人员来说，在不脱离在所附权利要求中定义的本发明的精神的前提下，作一些改进是显然的了。

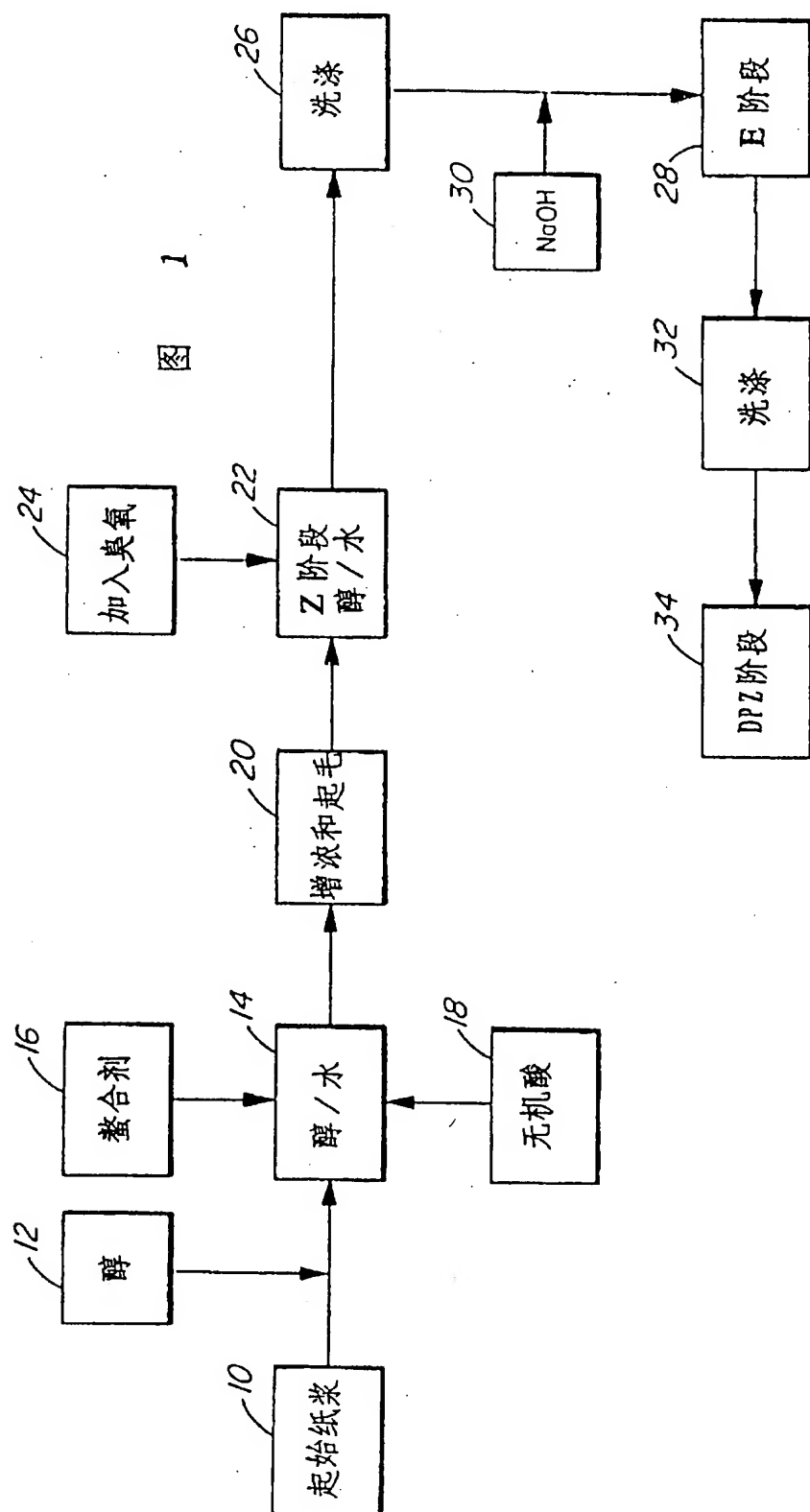


图 2

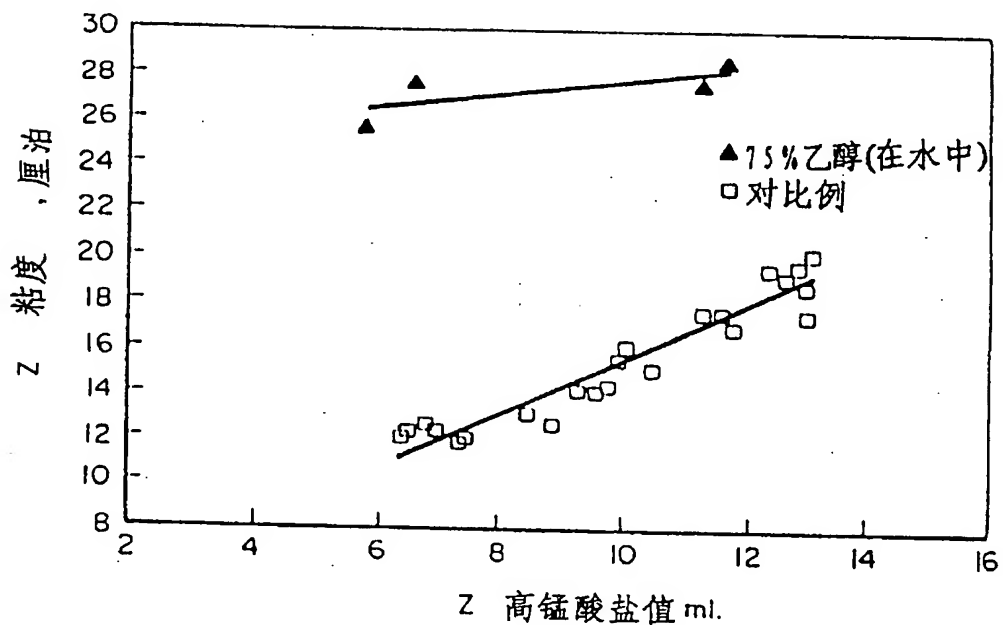


图 3

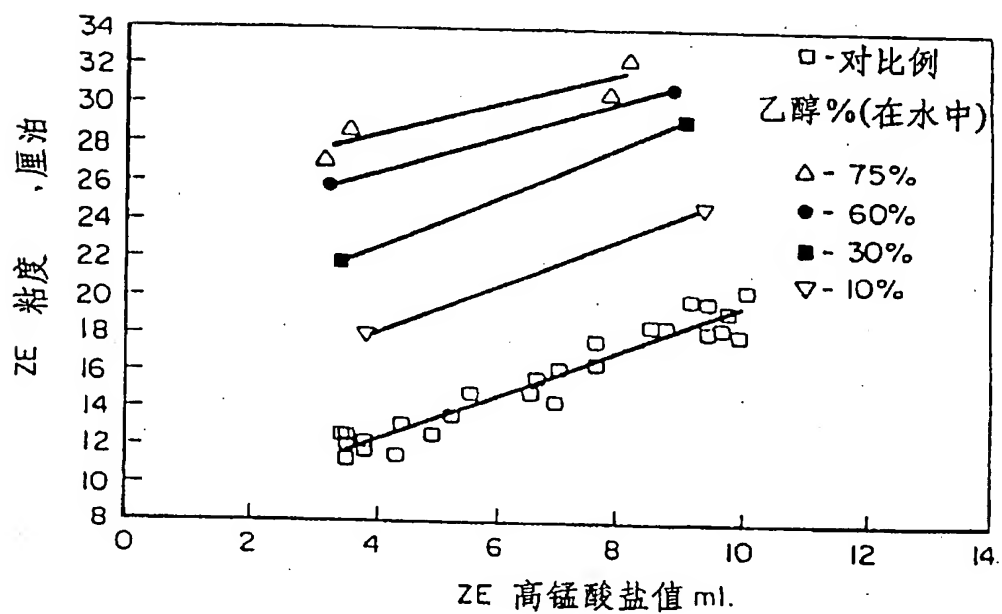


图 4

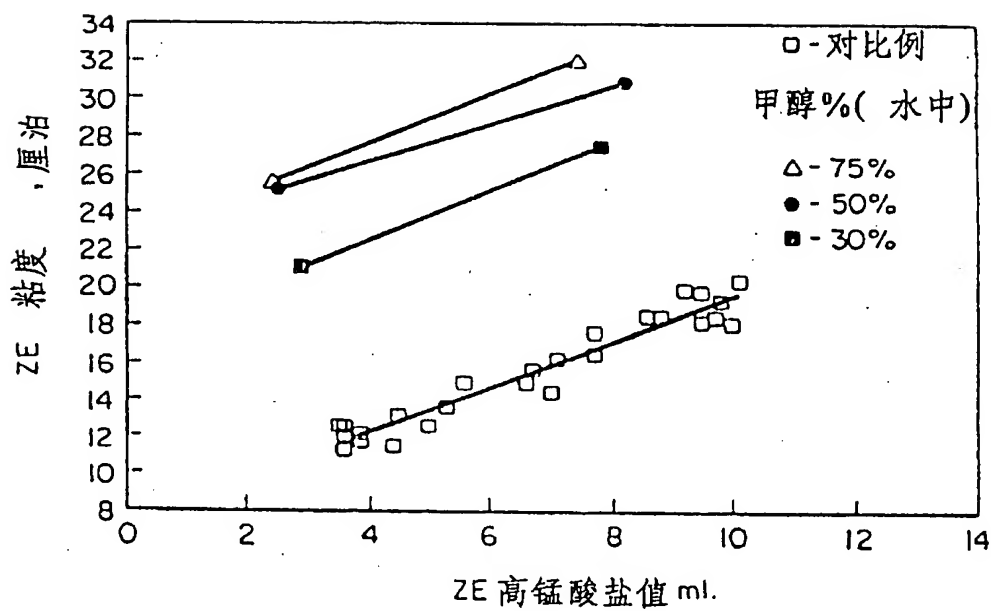


图 5

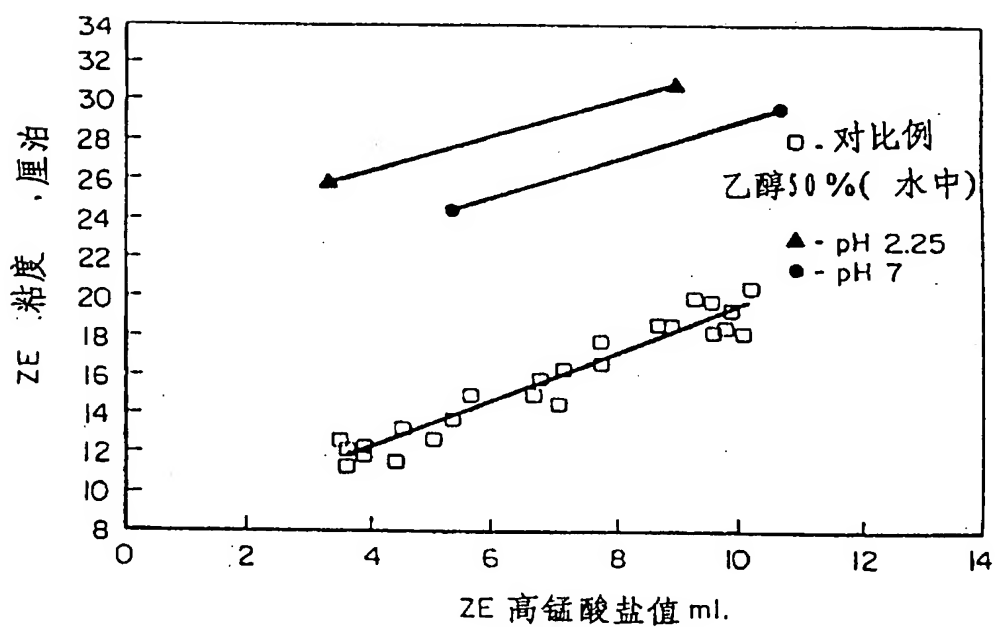


图 6

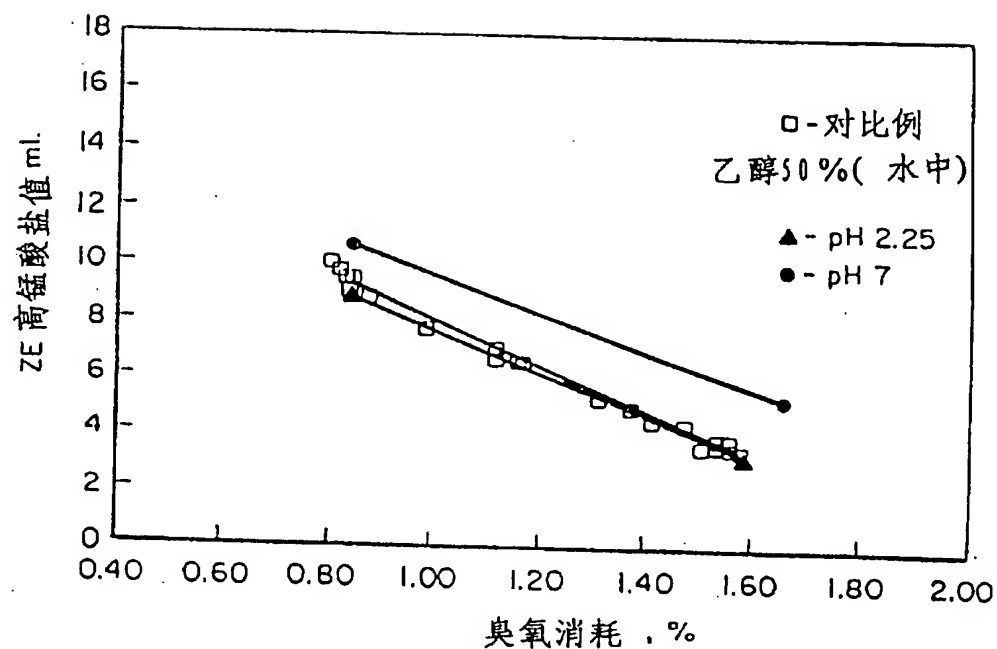


图 7

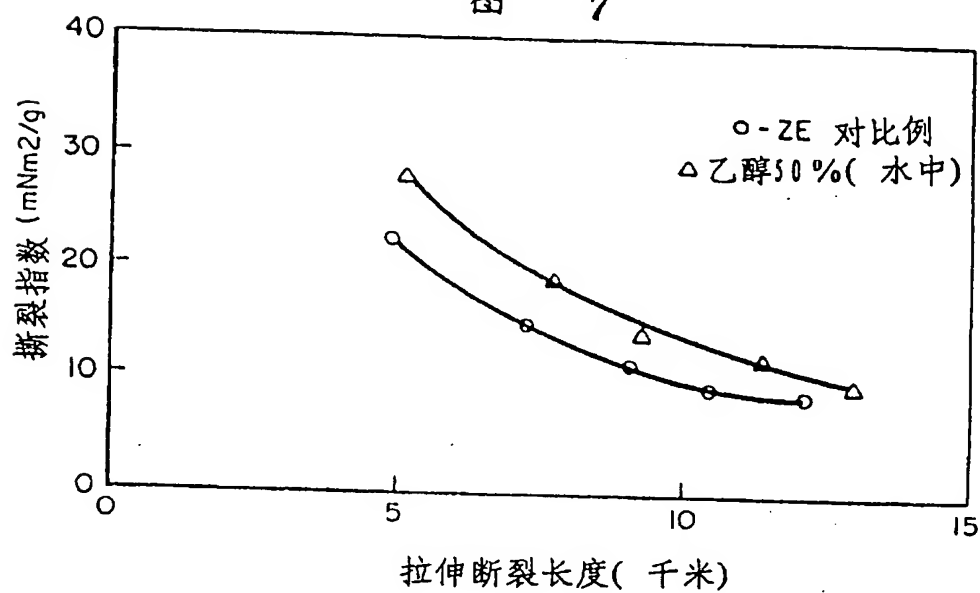


图 8

